

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 07268172
PUBLICATION DATE : 17-10-95

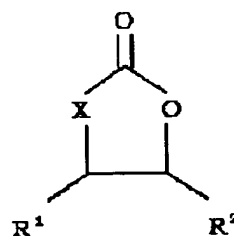
APPLICATION DATE : 29-03-94
APPLICATION NUMBER : 06082300

APPLICANT : NIPPON ZEON CO LTD;

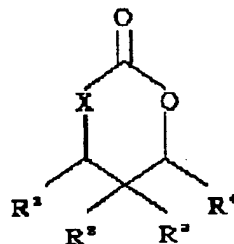
INVENTOR : MITSUTA YASUHIRO;

INT.CL. : C08L 51/08 C08K 5/00 C08K 5/09
C08K 5/13 C08K 5/17 C08K 5/28
C08L 23/08 C08L 31/00 C08L 39/04

TITLE : THERMALLY CROSSLINKABLE
CYCLOOLEFIN RESIN COMPOSITION
AND ITS CROSSLINKED PRODUCT



I



II

ABSTRACT : PURPOSE: To provide a thermally crosslinkable cycloolefin resin composition containing respective specific cycloolefin resin and curing agent, resistant to solvent cracking even in stressed state, exhibiting low absorptivity and excellent solvent resistance, electrical insulation, adhesivity and heat-resistance and useful for high-frequency circuit board, etc.

CONSTITUTION: This cycloolefin resin composition contains (A) a cycloolefin resin having cyclic reactive group and (B) a curing agent exhibiting its effect by heating. The cyclic reactive group of the component A is preferably selected from the groups of formula I and formula II (X is O, NR or CR₂; R is H, an aliphatic group or an aromatic group; R₁ to R₄ are each aliphatic group, aromatic group or hydrogen group which may contain unsaturated C=C group, have functional group as substituent or together form a ring).

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-268172

(43) 公開日 平成7年(1995)10月17日

| (51) Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|--------|-----|--------|
| C 0 8 L 51/08 | LLU | | | |
| C 0 8 K 5/00 | KEG | | | |
| 5/09 | KEP | | | |
| 5/13 | KER | | | |
| 5/17 | KEV | | | |

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-82300

(22) 出願日 平成6年(1994)3月29日

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 片岡 英明

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社研究開発センター内

(72) 発明者 湯田 英子

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社研究開発センター内

(72) 発明者 杉村 正彦

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社研究開発センター内

(74) 代理人 弁理士 友松 英爾 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱架橋性環状オレフィン系樹脂組成物およびその架橋物

(57) 【要約】

【目的】 環状オレフィン系樹脂の特性を損なうことなく、応力のかかった部分でも溶剤によるクラックを防止することができる熱架橋性環状オレフィン系樹脂組成物およびその架橋物の提供。

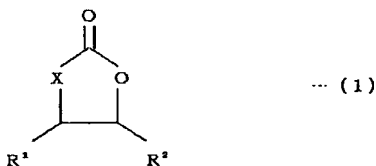
【構成】 環状反応性基を有する環状オレフィン系樹脂と加熱によりその能力を発揮する硬化剤とを含有することを特徴とする熱架橋性環状オレフィン系樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 環状反応性基を有する環状オレフィン系樹脂と加熱によりその能力を発揮する硬化剤とを含有することを特徴とする熱架橋性環状オレフィン系樹脂組成物。

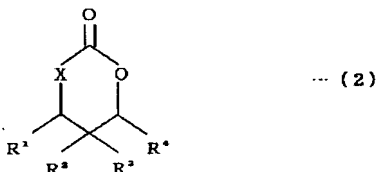
【請求項 2】 前記環状反応性基が下記の式 (1)

【化 1】



および式 (2)

【化 2】



(式中、Xは、-O-、-NR-、-CR₂-よりなる群から独立して選ばれた基であり、Rは水素、脂肪族基、あるいは芳香族基より選ばれた基であり、前記脂肪族基、芳香族基中には官能基を置換基として含んでもよい。R¹、R²、R³、R⁴は不飽和の炭素・炭素二重結合を有することもある脂肪族基、不飽和の炭素・炭素二重結合を有することもある芳香族基および水素基よりなる群から独立して選ばれた基であり、これらの脂肪族基、芳香族基中には官能基を置換基として含んでもよく、また R¹、R²、R³、R⁴はそのいずれかと結合して環を形成していても良い。) よりなる群から選ばれた基である請求項 1 記載の熱架橋性環状オレフィン系樹脂組成物。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 記載の熱架橋性環状オレフィン系樹脂組成物を成形して得られた架橋性成形品。

【請求項 4】 請求項 1 または 2 記載の熱架橋性環状オレフィン系樹脂組成物を成形・架橋して得られた架橋成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、耐熱性、耐溶剤性、耐水性、電気絶縁性、密着性に優れた熱架橋性環状オレフィン系樹脂組成物およびその架橋物に関し、さらに詳しくは、応力のかかった部位での耐溶剤性に優れた熱架橋性環状オレフィン系樹脂組成物、それからなる架橋性成形品および架橋成形品に関する。

【0002】

【従来の技術】 最近、環状オレフィン系単量体の開環重

合体の水素添加物や環状オレフィン系単量体の付加重合体、あるいは環状オレフィン系単量体とエチレンとの付加重合体のような熱可塑性環状オレフィン系樹脂が、その透明性、耐熱性、低吸水性、耐薬品性、電気的性質、機械的強度に優れ、成形性、寸法安定性にも優れていることから注目を集めてきており、種々の分野で利用されてきている。しかしながら、用途によっては更に耐熱性、耐溶剤性あるいは機械的強度を要求されることがあり、樹脂を改質してこれらの性質を高め、その利用分野を拡大しようという傾向にある。このような方向に沿った技術としては、熱可塑性環状オレフィン系樹脂の一種である環状オレフィン系単量体とエチレンの共重合体を、硫黄架橋、有機過酸化物架橋、電子線架橋、または放射線架橋させることによって、耐熱性、耐溶剤性などを改良する方法が提案されている(特開昭 62-34924号公報)。しかしながら、一般に熱可塑性環状オレフィン系樹脂は、他の非晶質性樹脂と同様に、応力がかかった部分での耐溶剤性に問題があり、前記の方法によって架橋を行っても、必ずしも溶剤によるクラック等を防止することができないことが判明した。

【0003】

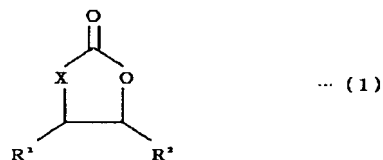
【発明が解決しようとする課題】 そこで、本発明者らは、応力がかかった部分での耐溶剤性を改善する方法について鋭意研究を行った結果、環状反応性基を有する熱可塑性環状オレフィン系樹脂に硬化剤を均一に分散させ、加熱により架橋させると、環状オレフィン系樹脂の特性を損なうことなく、応力のかかった部分でも溶剤によるクラックを防止することができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、環状反応性基を有する熱可塑性環状オレフィン系樹脂に、加熱によりその能力を発揮する硬化剤および必要に応じて硬化助剤を配合してなる熱架橋性環状オレフィン系樹脂組成物およびその架橋物に関する。

【0005】 本発明における環状反応性基は、下記の式 (1)

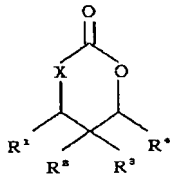
【化 3】



および式 (2)

【化 4】

3



... (2)

(式中、Xは、 $-O-$ 、 $-NR-$ 、 $-CR_2-$ よりなる群から独立して選ばれた基であり、Rは水素、脂肪族基、あるいは芳香族基より選ばれた基であり、前記脂肪族基、芳香族基中には官能基を置換基として含んでいてもよい。R¹、R²、R³、R⁴は不飽和の炭素・炭素二重結合を有することもある脂肪族基、不飽和の炭素・炭素二重結合を有することもある芳香族基および水素基よりなる群から独立して選ばれた基であり、これらの脂肪族基、芳香族基中には官能基を置換基として含んでいても良く、またR¹、R²、R³、R⁴はそのいずれかと結合して環を形成していても良い。)よりなる群から選ばれた基である。

【0006】①環状反応性基を有する環状オレフィン系樹脂について、本発明に用いられる環状反応性基を有する熱可塑性環状オレフィン系樹脂は、環状反応性基を分子鎖内部、側鎖または末端部に有する樹脂で、数平均分子量5000~20万(シクロヘキサンを溶媒とするGPCで測定したポリスチレン換算の分子量)、好ましくは8000~10万のものであり、ポリマー中の総モノマー単位数を基準とした環状反応性基の含有量が0.5~50モル%、好ましくは1.0~30モル%である熱可塑性環状オレフィン系樹脂が好適に使用できる。本発明の方法で使用する環状反応性基を有する熱可塑性環状オレフィン系樹脂の製造は、公知の方法で行うことができる。たとえば、環状オレフィン系単量体の開環重合物の水素添加物あるいは環状オレフィン系単量体および必要に応じてエチレン等のオレフィン系単量体とのランダム付加重合体へのオレフィン基含有環状反応性単量体のグラフト反応、及び環状オレフィン系単量体とオレフィン基含有環状反応性単量体および必要に応じてオレフィン含有単量体とのランダム付加重合等によって行うことができる。以下にその製造方法の一部を例として説明する。

【0007】(i) オレフィン基含有環状反応性単量体のグラフト化による方法

公知の開環重合法により、チタンやタングステン化合物等を触媒として、環状オレフィン単量体を重合して得られる開環重合体を、通常の水素添加法により水素添加して製造される水素添加環状オレフィン系樹脂、環状オレフィン単量体と、エチレン等の不飽和単量体を、公知の方法により、遷移金属化合物/アルミニウム化合物系触媒等で付加重合して得られる重合体および/またはその水素添加物、あるいは環状オレフィン単量体のみを遷移金属化合物/アルミニウム化合物系触媒あるいはパラ

4

ジウム系の触媒などによる公知の方法で付加重合して得られる環状オレフィン系樹脂より選ばれる少なくとも一種の樹脂を、オレフィン基含有環状反応性単量体を用いてグラフト変性することにより調製することができる。このグラフト反応は公知の方法にて行うことができ、パーオキシド等のラジカル発生剤を用いて、溶液法あるいは、溶融法により環状反応性基を有する環状オレフィン系重合体を得ることができる。

(ii) オレフィン基含有環状反応性単量体の共重合による方法

前記環状オレフィン単量体と必要に応じて前記エチレン等の不飽和単量体を公知の方法により付加(共)重合させる際に、オレフィン基含有反応性単量体を共重合モノマーとして使用することによって、環状反応性基を有する環状オレフィン系樹脂を得る。この際用いるオレフィン基含有環状反応性単量体としては、グラフト変性のときに用いる単量体(後述)が同様に好ましく使用することができる。これにより目的の環状反応性基を有する環状オレフィン系樹脂を得ることができる。

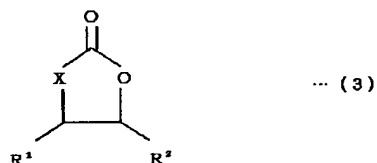
【0008】前記環状反応性基を有する環状オレフィン樹脂の製造に使用する環状オレフィン単量体としては、例えば以下のものが挙げられる。すなわち、特開平3-14882号、特開平3-122137号、特開平2-227424号、特開平2-276842号などで公知の単量体であって、例えば、ノルボルネン、そのアルキル、アルキリデン、芳香族置換誘導体およびこれら置換または非置換のオレフィンのハロゲン、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基等の極性基置換体、例えば、2-ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、5,5-ジメチル-2-ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、5-ブチル-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-シアノ-2-ノルボルネン、5-メチル-5-メトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-フェニル-2-ノルボルネン、5-フェニル-5-メチル-2-ノルボルネン等；ジシクロペンタジエン、2,3-ジヒドロジシクロペンタジエン、1,4:5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-2,3-シクロペンタジエノナフタレン、6-エチル-1,4:5,8-ジメタノ-1,4,4a,5,6,7,8,8a-オクタヒドロナフタレン、1,4:5,10:6,9-トリメタノ-1,2,3,4,4a,5,5a,6,9,9a,10,10a-デカヒドロ-2,3-シクロペンタジエノアントラセン等；シクロペンタジエンとテトラヒドリンデン等との付加物、その上記と同様の誘導体や置換体、例えば1,4-メタノ-1,4,4a,4b,5,8,8a,9a-オクタヒドロフルオレン、5,8-メタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロ-2,3-シクロペンタジエノ

ナフタレン等が挙げられる。

【0009】また付加重合の際に、共重合させ得るオレフィン性単量体としては、エチレンの他、例えば、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-イコセン等の α -オレフィン類；シクロペンテン、シクロヘキセン、3, 4-ジメチルシクロペンテン、3-メチルシクロヘキセン、2-(2-メチルブチル)-1-シクロヘキセン、スチレン、 α -メチルスチレン、3a, 5, 6, 7a-テトラヒドロ-4, 7-メタノ-1H-インデン等の架橋のないシクロオレフィンやスチレン類；1, 4-ヘキサジエン、1, 6-オクタジエン、2-メチル-1, 5-ヘキサジエン、6-メチル-1, 5-ヘプタジエン、7-メチル-1, 6-オクタジエン、シクロヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、メチルテトラヒドロインデン、5-ビニルノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、6-クロロメチル-5-イソプロペニル-2-ノルボルネン、ジビニルベンゼン、1, 5-ヘキサジエン、ノルボルナジエンのような非共役ジエン；2, 3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-プロペニル-2, 5-ノルボルナジエン、1, 3, 5-オクタトリエン、1, 4, 9-デカトリエンのようなトリエン類等が挙げられる。

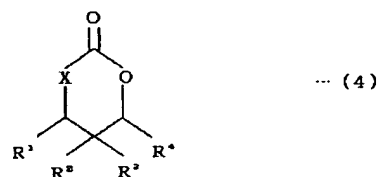
【0010】オレフィン基含有環状反応性単量体としては、下記の式(3)

【化5】



および式(4)

【化6】



(式中、Xは、-O-、-NR-、-CR₂-よりなる群から独立して選ばれた基であり、Rは水素、脂肪族基、あるいは芳香族基より選ばれた基であり、前記脂肪族基、芳香族基中には官能基を置換基として含んでいてもよい。R¹、R²、R³、R⁴は不飽和の炭素・炭素二重

結合を有することもある脂肪族基、不飽和の炭素・炭素二重結合を有することもある芳香族基および水素基よりなる群から独立して選ばれた基であり、これらの脂肪族基、芳香族基中には官能基を置換基として含んでいても良く、またR¹、R²、R³、R⁴はそのいずれかと結合して環を形成していても良い。)よりなる群から選ばれた単量体である。なお、前記R、R¹、R²、R³、R⁴における官能基は、エステル基および/またはエーテル基であることができる。これらのオレフィン基含有環状反応性単量体としては、具体的には4-アクリロキシメチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-メタアクリロキシメチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、5-メタアクリロキシメチル-5-メチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、5-メタアクリロキシメチル-5-エチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-アリロキシメチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-(2'-メチルアリロキシ)メチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、5-アリロキシメチル-5-メチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、5-(2'-メチルアリロキシ)メチル-5-メチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-(5-ノルボルネン-2-メチロキシメチル)-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-(3-ブテニル)-1, 3-ジオキサラン-2-オン、1, 2-カーボネート-4-ビニルシクロヘキサン、4-ビニル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-ビニル-4-メチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-アリル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-(2'-アリルフェノキシメチル)-1, 3-ジオキサラン-2-オン、5-(2'-アリルフェノキシメチル)-5-メチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-(4'-イソプロペニルフェノキシメチル)-1, 3-ジオキサラン-2-オン、5-(4'-イソプロペニルフェノキシメチル)-5-メチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-(5'-ノルボルネン-2'-カルボキシメチル)-1, 3-ジオキサラン-2-オン、5-(5'-ノルボルネン-2'-カルボキシメチル)-5-メチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン等の環状カーボネート類；

【0011】4-アクリロキシメチル-1, 3-オキサゾリジン-2-オン、4-アクリロキシメチル-3-メチル-1, 3-オキサゾリジン-2-オン、4-アクリロキシメチル-3-フェニル-1, 3-オキサゾリジン-2-オン、4-メタアクリロキシメチル-1, 3-オキサゾリジン-2-オン、4-メタアクリロキシメチル-3-メチル-1, 3-オキサゾリジン-2-オン、4-メタアクリロキシメチル-3-フェニル-1, 3-オキサゾリジン-2-オン、4-アリロキシメチル-1, 3-オキサゾリジン-2-オン、4-アリロキシメチル-3-フェニル-1, 3-オキサゾリジン-2-オン、4-アリロキシメチル-3-メチル-1, 3-オキサゾ

リジン-2-オン、4-(2'-メチルアリロキシメチル)-1, 3-オキサゾリジン-2-オン、4-(2'-メチルアリロキシメチル)-3-フェニル-1, 3-オキサゾリジン-2-オン、4-ビニル-1, 3-オキサゾリジン-2-オン、4-ビニル-3-フェニル-1, 3-オキサゾリジン-2-オン、4-ビニル-4-メチル-1, 3-オキサゾリジン-2-オン、4-ビニル-4-メチル-3-フェニル-1, 3-オキサゾリジン-2-オン、4-アリル-1, 3-オキサゾリジン-2-オン、4-アリル-3-フェニル-1, 3-オキサゾリジン-2-オン、4-(3'-ブテニル)-1, 3-オキサゾリジン-2-オン、4-(3'-ブテニル)-3-メチル-1, 3-オキサゾリジン-2-オン、4-(2'-アリルフェノキシメチル)-1, 3-オキサゾリジン-2-オン、4-(2'-アリルフェノキシメチル)-3-メチル-1, 3-オキサゾリジン-2-オン、4-(2'-アリルフェノキシメチル)-3-フェニル-1, 3-オキサゾリジン-2-オン、4-(4'-イソプロペニルフェノキシメチル)-1, 3-オキサゾリジン-2-オン、4-(4'-イソプロペニルフェノキシメチル)-3-メチル-1, 3-オキサゾリジン-2-オン、4-(4'-イソプロペニルフェノキシメチル)-3-フェニル-1, 3-オキサゾリジン-2-オン、4-(5'-ノルボルネン-2'-カルボキシメチル)-1, 3-オキサゾリジン-2-オン、4-(5'-ノルボルネン-2'-カルボキシメチル)-3-メチル-1, 3-オキサゾリジン-2-オン、4-(5'-ノルボルネン-2'-カルボキシメチル)-3-フェニル-1, 3-オキサゾリジン-2-オン等のオキサゾリジノン類；

【0012】5-ヘキセン-4-オライド、6-ヘプテン-5-オライド、3-ビニル-4-ブタノライド、3-ビニル-5-ペンタノライド、5-アリロキシ-4-ペンタノライド、9-デセン-5-オライド等のラクトン類などが例示され、これらのうちでは、4-アリロキシメチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4-ビニル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、1, 2-カーボネート-4-ビニルシクロヘキセン、4-(2'-アリルフェノキシメチル)-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4-アリロキシメチル-3-フェニル-1, 3-オキサゾリジン-2-オン、4-(2'-アリルフェノキシメチル)-3-フェニル-1, 3-オキサゾリジン-2-オンなどが好ましく使用される。

【0013】本発明の前記環状反応性基を有する熱可塑性環状オレフィン系樹脂としては、前記の種々の方法による環状反応性基含有環状オレフィン系樹脂を単独であるいは組み合わせて使用することができる。さらにこの環状反応性基を有する熱可塑性環状オレフィン系樹脂は、環状反応性基含有環状オレフィン系樹脂と環状反応性基を含まない環状オレフィン系樹脂との混合物であつ

ても良い。またこれらの環状反応性基を有する熱可塑性環状オレフィン系樹脂は、環状反応性基以外にも水酸基、エステル基、有機ケイ素基、カルボン酸基等の官能基を含有していても良く、所望により、フェノール系やリン系等の老化防止剤；フェノール系等の熱劣化防止剤；ベンゾフェノン系等の紫外線安定剤；アミン系等の帯電防止剤；等の各種添加剤を添加しても良い。さらに、本発明の目的を損なわない範囲で、他の樹脂、ゴム、フィラー等を混合して用いることもできる。

【0014】②硬化剤について

熱によって、環状反応性基を有する熱可塑性環状オレフィン系樹脂を架橋反応させる硬化剤は、特に限定されるものではないが、例えば、ヘキサメチレンジアミン、ジアミノシクロヘキサン、3(4), 8(9)-ビス(アミノメチル)トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン、トリエチレンテトラアミン、1, 3-(ジアミノメチル)シクロヘキサンなどの脂肪族ポリアミン類；4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、 α , α' -ビス(4-アミノフェニル)-1, 3-ジイソプロピルベンゼン、 α , α' -ビス(4-アミノフェニル)-1, 4-ジイソプロピルベンゼン、ジアミノジフェニルスルホン、フェニレンジアミンなどの芳香族ポリアミン類；4, 4'-ジアジドカルボン、2, 6-ビス(4'-アジドベンザル)シクロヘキサノン、2, 6-ビス(4'-アジドベンザル)4-メチルシクロヘキサノン、4, 4'-ジアジドジフェニルスルホン、4, 4'-ジアジドジフェニルメタン、2, 2'-ジアジドスチルベン等のビスアジド類；フマル酸、フタル酸、マレイン酸、トリメリット酸、ハイミック酸等のジカルボン酸類；ビスフェノールA、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂等の多価フェノール類等が挙げられる。これらは、一種でも二種以上の混合物として使用しても良い。これらの中でも、脂肪族系ポリアミン、芳香族系ポリアミン、ビスアジドが、均一に分散させやすく好ましい。また、必要に応じて硬化助剤を配合して、架橋反応の効率を高めることも可能である。

【0015】硬化剤の配合量は、とくに制限はないものの、架橋反応を効率良く行わしめ、かつ、得られる架橋物の物性改善を計ること及び経済性の面などから、環状オレフィン系樹脂100重量部に対して0.1~30重量部、好ましくは1~20重量部の範囲で使用される。硬化剤の量が少なすぎると架橋が起こりにくく、十分な耐溶剤性、耐熱性を得ることができず、また多すぎると架橋した樹脂の電気特性、低吸水性、耐湿性などの特性が低下するため好ましくない。

【0016】また、硬化助剤としては、ピリジン、ベンジルジメチルアミン、トリエタノールアミン、トリエチルアミン等の3級アミン類などが例示され、硬化速度の調整を行ったり、架橋反応の効率をさらに良くする目的

で添加される。硬化助剤の配合量は、とくに制限はないものの、環状オレフィン系樹脂100重量部に対して0.1~30重量部、好ましくは1~20重量部の範囲で使用される。

【0017】環状反応性基を有する熱可塑性環状オレフィン系樹脂に、硬化剤あるいは必要に応じて硬化助剤を均一に分散する方法としては、樹脂溶液中で混合し、溶解・分散させて溶媒を除去する方法、樹脂が溶融した状態で混合・分散させる方法などがある。また、これらの熱架橋性環状オレフィン系樹脂組成物の使用法として、樹脂溶液をキャストしてフィルムとしたり、架橋しない温度または架橋速度が十分に遅い温度で溶融したりして使用する。樹脂溶液の溶媒は、樹脂を溶解するものである限り特に限定されず、例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、クロロベンゼン、デカリン、テトラリンなどを用いることができる。なお、樹脂を溶融させて硬化剤を添加する方法においては、架橋反応が起こらない温度で溶融・混合・分散ができなければならず、組み合わせによっては、この方法は使用できない。樹脂溶液に添加する方法においても、溶媒を除去するために加熱する場合、架橋が起こらないように温度設定する必要がある。

【0018】本発明の架橋性成形品は架橋性環状オレフィン系樹脂組成物を架橋しない温度で成形したものである。成形は、通常、該樹脂組成物を架橋の起こらない温度で溶液に溶解し、樹脂溶液にしたものを成形する。

【0019】溶媒としては樹脂を溶解するものであれば特に限定されず、例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、クロロベンゼン、デカリン、テトラリンなどが挙げられる。

【0020】樹脂溶液を成形する方法としては、溶液を基材に含浸し乾燥して溶媒を除去するデッピング法、溶液を平滑面に流延し乾燥して溶媒を除去するキャスト法、溶液を遠心成形し乾燥して溶媒を除去するスピニング法、溶液を遠心成形し乾燥して溶媒を除去するスピンコート法、ロールコート法、カーテンコート法などが挙げられる。溶剤を除去する温度は架橋の起こらない温度で行う。

【0021】樹脂溶液を含浸させる基材としては、ガラスクロス、アラミド（商品名）クロス、ポリエステルクロス、ナイロンクロスなどのクロス状基材；これらの同じ材質のマット状基材；不織布、クラフト紙、リントー紙などが例示される。

【0022】本発明の架橋性成形品はプリプレグやシートなどに用いることができ、それらは積層板や層間板や層間絶縁膜の材料として利用できる。プリプレグはキャスト法により樹脂溶液を基材に含浸させることにより得られ、通常、50~500 μ m程度の厚さになるように成形される。シートはキャスト法やスピニング法により得られる。キャスト法により成形したシートの厚さは、通常、10 μ m~1mm程度であ

る。

【0023】本発明の架橋成形品は、架橋性環状オレフィン系樹脂組成物を加熱架橋するとともに成形したものであるいは架橋性成形品を架橋させたものである。加熱温度は架橋反応を生じさせる温度であり、架橋性環状オレフィン系樹脂組成物と硬化剤の種類により異なるが、通常は、30~400℃、好ましくは50~350℃、さらに好ましくは100~300℃である。加熱時間は数秒~24時間、好ましくは5分~10時間程度である。該樹脂組成物を溶液に溶解して使用する場合は、溶媒を乾燥除去後、加熱して架橋反応を行う。溶媒としては樹脂を溶解するものであれば特に限定されず、前述と同様のものが例示される。

【0024】本発明の架橋成形品は、吸水率が0.1%以下で低吸水性であり、また、絶縁抵抗が 10^{15} ~ 10^{17} Ω 、1MHzの誘電率が2.3~3.0、1MHzの誘電正接が0.0001~0.01であり電気特性に優れている。また、耐熱性や耐クラック性にも優れている。

【0025】かかる本発明の架橋成形品は積層板や層間絶縁膜などとして利用できる。積層板は前記のプリプレグやシートを積み重ね、加熱下に圧縮成形し、架橋と各層の融着を行うことにより得られる。圧縮成形は30~80kgf/cm²程度の加圧下を実施される。積層板はそれ単独でも利用できるが、配線用導電層などを積層することにより回路基板としても利用できる。層間絶縁膜は前記シートを加熱下に架橋することにより得られる。シートは一層でも多層でも構わないが、層間絶縁膜の膜厚は通常、50 μ m以下になるように設定される。

【0026】

【実施例】以下に参考例、実施例、比較例をあげて、本発明をさらに具体的に説明する。なお、絶縁抵抗、誘電率、誘電正接、吸水率はJIS K 6911により測定した。また耐溶剤性については、該架橋性環状オレフィン系樹脂組成物のキシレン溶液を、シリコンウエハー上に膜厚10~20 μ m程度になるようにスピニング法にて塗布し、この塗布物を250℃にて3時間架橋反応を行ったものを溶剤に浸すことによって評価を行った。環状反応性基含量は¹H-NMRにて測定した。

【0027】参考例-1

6-メチル-1, 4, 5, 8-ジメタノー-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン(MTD)を公知の方法で開環重合し、水素添加して得た環状オレフィン系樹脂〔ガラス転移温度152℃、水添率ほぼ100%：数平均分子量約28,000（ポリスチレン換算）〕50重量部と4-アリロキシメチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン10重量部、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3, 2重量部を混合し、直径30mmベント装置付二軸押出機を用いて260℃で溶融混練することによって、

環状カーボネート変性環状オレフィン系樹脂Aを51部
得た〔ガラス転移温度154℃、数平均分子量約26、
000（ポリスチレン換算）〕。得られた変性重合体の
環状カーボネート含有量は、ポリマー中の総モノマー単
位数基準で3.5モル%であった。

【0028】参考例-2

変性モノマーとして4-アリロキシメチル-3-フェニ
ル-1, 3-オキサゾリジン-2-オン15重量部を使用
すること以外は、参考例-1と同様にしてオキサゾリ
ジノン変性環状オレフィン系樹脂Bを得た〔ガラス転移
温度155℃、数平均分子量27,000（ポリスチレン
換算）〕。得られた変性重合体のオキサゾリジノン含
有量は、ポリマー中の総モノマー単位数基準で3.8モ
ル%であった。

【0029】参考例-3

参考例-1で使用した環状オレフィン系樹脂50重量部
と4-(3-ブテニル)-1, 3-ジオキサラン-2-
オン14重量部、ジクミルパーオキシド3重量部をシク
ロヘキサン120重量部に溶解し、オートクレーブ中
で150℃、3時間反応を行った後、反応生成物溶液を
240重量部のイソプロピルアルコール中に注ぎ、凝固
した。凝固した環状カーボネート変性重合体を100℃
で5時間、真空乾燥し、環状カーボネート変性環状オレ
フィン系樹脂Cを50部得た〔ガラス転移温度154
℃、数平均分子量約27,000（ポリスチレン換
算）〕。得られた変性重合体の環状カーボネート含有量
は、ポリマー中の総モノマー単位数基準で6.0モル%
であった。

【0030】参考例-4

変性モノマーとして5-ヘキセン-4-オリイド16重
量部、パーオキシドとしてジクミルパーオキシド4重
量部を使用すること以外は、参考例-3と同様にしてラク
トン変性環状オレフィン系樹脂Dを得た〔ガラス転移温
度151℃、数平均分子量26,000（ポリスチレン
換算）〕。得られた変性重合体のラクトン基含有量は、
ポリマー中の総モノマー単位数基準で6.1モル%であ
った。

【0031】参考例-5

公知の方法に従って製造したエチレンとMTDとのラン
ダム付加共重合体（エチレン組成50%、ガラス転移温
度141℃、数平均分子量30,000（ポリスチレン
換算））を原料樹脂として使用すること以外は、参考例-
1と同様にして環状カーボネート変性環状オレフィン系
樹脂Eを得た〔ガラス転移温度140℃、数平均分子量
28,000（ポリスチレン換算）〕。得られた変性重
合体の環状カーボネート含有量は、ポリマー中の総モノ
マー単位数基準で4.0モル%であった。

【0032】参考例-6

参考例-5で用いた原料樹脂50重量部、変性モノマー
として4-アリロキシメチル-3-フェニル-1, 3-

オキサゾリジン-2-オン23重量部を用いること以外
は、参考例-3と同様にしてオキサゾリジノン変性環状
オレフィン系樹脂Fを得た〔ガラス転移温度145℃、
数平均分子量26,500（ポリスチレン換算）〕。得
られた変性重合体のオキサゾリジノン含有量は、ポリマ
ー中の総モノマー単位数基準で4.5モル%であった。

【0033】参考例-7

MTDとジシクロペンタジエン（DCP）との混合モノ
マー（MTD/DCP=70/30モル比）を開環重合
して得た共重合体の水添物〔ガラス転移温度133℃、
水添率はほぼ100%、数平均分子量27,000（ポリ
スチレン換算）〕を原料樹脂として使用すること以外
は、参考例-2と同様にして環状カーボネート変性環状
オレフィン系樹脂Gを得た〔ガラス転移温度135℃、
数平均分子量26,000（ポリスチレン換算）〕。得
られた変性重合体の環状カーボネート含有量は、ポリマ
ー中の総モノマー単位数基準で7.0モル%であった。

【0034】参考例-8

MTD、エチレンおよび4-(3-ブテニル)-1, 3-
ジオキサラン-2-オン（BDO）をモノマー成分と
して用い、VO(Et)Cl₂、エチルアルミニウムセ
スキクロライドを触媒として公知の方法によりランダム
付加共重合を行い、ポリマー中の各モノマー単位の構成
比がMTD/エチレン/BDO=45/50/5モル比
の環状カーボネート含有環状オレフィン系樹脂Hを得た
〔ガラス転移温度140℃、数平均分子量30,000
（ポリスチレン換算）〕。得られた変性重合体の環状カ
ーボネート含有量は、ポリマー中の総モノマー単位数基
準で5.0モル%であった。

【0035】実施例-1

参考例-1で得た環状カーボネート変性環状オレフィン
系樹脂A30重量部と α , α' -ビス(4-アミノフェ
ニル)-1, 3-ジイソプロピルベンゼン1.8重量部
をキシレン80重量部中に分散させたところ、沈殿など
も生じることなく均一な溶液となった。これを、スピン
コート法でシリコンウエハー上に厚さ10 μ mとなるよ
うに塗布し、オープン中窒素下に250℃、3時間加熱
しキュアを行った。このサンプルにかかる応力は25
MPaであった。次いでこのサンプルを、アセトン、イ
ソプロパノール、キシレン、N, N-ジメチルホルムア
ミド、50%NaOH水溶液、濃塩酸にそれぞれ1分間
浸して表面を観察したところ、いずれの溶媒でもまった
く溶解、クラック、膨潤等は認められなかった。

【0036】実施例-2

実施例-1で得られた熱架橋性環状オレフィン系樹脂組
成物溶液を塗工機を用いて、テフロン板上に厚さ750
 μ mになるように塗布した。60℃で20分間、さらに
110℃で10分間放置して乾燥させた。その後テフロ
ン板から剥がした。得られたシートの厚さは約150 μ
mであった。このシート8枚を積層し、さらに両面に3

5 μm の銅箔を積層して、プレス温度200℃、プレス圧40 kgf/cm²で厚さ1 mmになるように1時間プレスして熱融着させて架橋体積層板を得た。この積層板は300℃のハンダを1分間接触させても、銅箔の剥離やフクレなどの異常は認められず、吸水率は0.06%、絶縁抵抗は $4 \times 10^{16} \Omega$ 、1 MHzでの誘電率、誘電正接はそれぞれ、2.6、0.005であった。この積層板を、アセトン、イソプロパノール、キシレン、N,N-ジメチルホルムアミドにそれぞれ1分間浸して表面を観察したところ、いずれの溶媒でも全く溶解、クラック、膨潤等は認められなかった。

【0037】実施例-3

実施例-1で得た架橋性環状オレフィン系樹脂組成物溶液に厚さ0.1 mmのガラスクロス基材を浸漬して取り出した。これを、60℃で20分乾燥させた後、150℃で10分間放置して、プリプレグ8枚を得た。このプ

リプレグの40重量%は本発明の架橋性環状オレフィン系樹脂であり、厚さは約110 μm であった。この8枚のプリプレグを積層し、さらに両面に35 μm の銅箔を積層して、プレス温度200℃、プレス圧力40 kgf/cm²で、厚さ1 mmになるように20分プレスして熱融着させて積層板を得た。この積層板は、300℃のハンダを1分間接触させても、銅箔の剥離やフクレなどの異常は認められず、吸水率は0.10%、1 MHzでの誘電率は、3.0であった。

【0038】実施例-4~13

表1~表2に示すごとく環状反応性基を有する環状オレフィン系樹脂、硬化剤の組み合わせおよび配合量を変え、実施例1、2と同様の処理を行った。結果を表1~表2に示した。

【0039】

【表1】

| 実施例 | 樹脂 | 硬化剤 | 溶媒 |
|-----|-----------|---|--------------------------|
| 4 | A (30) | 2,6-ビス(4'-アジドベンザル) -4-メチルシクロヘキサノン (1.5) | キシレン (80) |
| 5 | A (30) | 3(4),8(9)-ビス(アミノメチル) トリシクロ[5.2.1.0 ^{2,6}]デカン (0.8) | 1,2,4-トリメチル ベンゼン (80) |
| 6 | B (30) | α, α' -ビス(4-アミノフェニル) -1,3-ジイソプロピルベンゼン (1.5) | 1,2,4-トリメチル ベンゼン (80) |
| 7 | C (30) | α, α' -ビス(4-アミノフェニル) -1,3-ジイソプロピルベンゼン (1.7) | 1,2,4-トリメチル ベンゼン (80) |
| 8 | D (30) | 2,6-ビス(4'-アジドベンザル) -4-メチルシクロヘキサノン (1.8) | 1,2,4-トリメチル ベンゼン (80) |
| 9 | E (30) | 2,6-ビス(4'-アジドベンザル) -4-メチルシクロヘキサノン (1.1) | 1,2,4-トリメチル ベンゼン (80) |
| 10 | F (30) | 2,6-ビス(4'-アジドベンザル) -4-メチルシクロヘキサノン (1.2) | 1,2,4-トリメチル ベンゼン (80) |
| 11 | G (30) | 2,6-ビス(4'-アジドベンザル) -4-メチルシクロヘキサノン (1.3) | 1,2,4-トリメチル ベンゼン (80) |
| 12 | H (30) | 2,6-ビス(4'-アジドベンザル) -4-メチルシクロヘキサノン (2.6) | 1,2,4-トリメチル ベンゼン (80) |

・ 樹脂、硬化剤、溶剤の()内の数字は重量部を表す。

【0040】

40 【表2】

| 実施例 | 耐溶剤性 | ハンダ耐熱性 | 誘電率 | 吸水率 (%) | 絶縁抵抗 (Ω/cm) | 誘電正接 |
|-----|------|--------|-----|---------|-----------------------------|--------|
| 4 | ○ | ○ | 2.6 | 0.07 | 3×10^{16} | 0.0005 |
| 5 | ○ | ○ | 2.6 | 0.06 | 3×10^{16} | 0.0005 |
| 6 | ○ | ○ | 2.6 | 0.07 | 3×10^{16} | 0.0006 |
| 7 | ○ | ○ | 2.7 | 0.09 | 2×10^{16} | 0.001 |
| 8 | ○ | ○ | 2.6 | 0.06 | 4×10^{16} | 0.0007 |
| 9 | ○ | ○ | 2.4 | 0.02 | 8×10^{16} | 0.0001 |

| 15 | | | | 16 | | | |
|----|---|---|-----|------|--------------------|--------|--|
| 10 | ○ | ○ | 2.5 | 0.05 | 5×10^{16} | 0.0003 | |
| 11 | ○ | ○ | 2.7 | 0.09 | 8×10^{16} | 0.0018 | |
| 12 | ○ | ○ | 2.8 | 0.10 | 1×10^{16} | 0.0031 | |

・ 耐溶剤性のチェックは、アセトン、イソプロパノール、キシレン、N, N-ジメチルホルムアミド、50% NaOH水溶液、濃塩酸にてそれぞれ行なった。

・ 耐溶剤性は実施例-1と同様にして測定した結果を示す。

・ ハンダ耐熱性、誘電率、吸水率、絶縁抵抗、誘電正接は、実施例-2と同様にして得たサンプルについての測定値を示す。

【0041】比較例-1

実施例-1で、硬化剤を配合することなく、同様にシリコンウエハー上にサンプルを形成し、耐溶剤テストを行ったところ、アセトン、N, N-ジメチルホルムアミドではクラックが発生し、キシレンには溶解してしまった。

【0042】比較例-2

参考例-5で原料樹脂として用いたエチレンとMTDとのランダム付加重合体〔エチレン組成50%、ガラス転移温度141℃、数平均分子量30,000（ポリスチレン換算）〕20重量部、 α , α' -ビス（*t*-ブチ

ルパーオキシ-*m*-イソプロピル）ベンゼン1重量部、ジアリルフタレート1重量部をキシレン60重量部に溶解し熱架橋性環状オレフィン系樹脂組成物溶液を得た。これをスピンコート法によりシリコンウエハー上に厚さ10 μ mとなるように塗布し、オープン中空素下に200℃、3時間加熱しキュアを行った。このサンプルを、アセトン、イソプロパノール、キシレン、N, N-ジメチルホルムアミド、50% NaOH水溶液、濃塩酸に1分間浸して表面を観察したところ、アセトン、N, N-ジメチルホルムアミドでクラックが発生し、キシレンで若干膨潤が認められた。

【0043】

【効果】本発明により、環状オレフィン系樹脂の特性を損なうことなく、応力のかかった部分でも溶剤によるクラックを防止することができる。また本発明の架橋成形品は、耐溶剤性、低吸水性、電気絶縁性、密着性に優れ、300℃のハンダを1分間接触させても積層した銅箔のハクリやフクレの発生などが起こらないなど、耐熱性に優れ、高周波回路基板等として有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

C08K 5/28

C08L 23/08

31/00

39/04

識別記号

KEY

LDC

LHQ

LJY

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

(72)発明者 光田 康裕

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社研究開発センター内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.